Journal of Water and Soil
Vol. 35, No. 1, March-April 2021, p. 121-136

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۵، شماره ۱، فروردین – اردیبهشت ۱۴۰۰، ص. ۱۳۶-۱۲۱

مقاله پژوهشی

بررسی همدمای جذب روی و مس بر سطح اسید هومیک استخراج شده از خاک

مرجان انوشا[1*]- اکبر فرقانی[2]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۲۵
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۲۴

چکیده

عناصر مس و روی یکی از عناصر کم‌مصرف لازم برای رشد گیاهان است که قابلیت استفاده آن‌ها توسط بسیاری از عوامل تحت‌تأثیر قرار می‌گیرند. فرآیندهای جذب نقش تعیین‌کننده بر حلالیت عناصر مذکور در محلول خاک و درنتیجه دردسترس بودن آن‌ها برای گیاهان ایفا می‌کند. اسیدهومیک مهم‌ترین بخش آلی خاک بوده که دارای توانایی جذب فلزات می‌باشد. هدف از این تحقیق استخراج اسیدهومیک خاک، مطالعه جذب سطحی عناصر بر سطح اسیدهومیک و تعیین ضرایب جذب سطحی آن‌ها با استفاده از همدماهای جذب می‌باشد. در این پژوهش ده نمونه خاک سطحی از مناطق جنگلی استان گیلان جمع‌آوری شد. اسیدهومیک موجود در خاک‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و ۶ مولار HCl استخراج و با ۰/۱ مولار HCl + ۰/۳ مولار HF خالص‌سازی شد. همدمای جذب عناصر (فلزات) مس و روی با به تعادل رساندن اسید هومیک با محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و روی بترتیب از منابع $CuSO_4$ و $ZnCl_2$ در محلول زمینه $Ca(NO_3)_2$ ۰/۰۱ مولار بدست آمد. نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در pH=۵ و دمای۲۵°C در شیکرانکوباتور تکان داده شدند، سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ و مایع رویی از کاغذ صافی عبورداده و توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. داده‌های آزمایشی بر سه مدل همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند. دقت برازش داده‌ها براساس معیارهای ارزیابی R^2 وRMSE نشان داد که مدل فروندلیچ جذب مس و روی را به خوبی توصیف می‌کند. با انجام مقایسه میانگین بین مقادیر حداکثر جذب محاسبه شده از مدل لانگمویر نشان داد که جذب مس بیشتر از روی است.

واژه‌های کلیدی: استخراج اسید هومیک، زمان تعادل، گروه عاملی، همدمای جذب

مقدمه

عناصر غذایی بر اساس مقدار مورد نیاز گیاه، به دو دسته عناصر کم مصرف و پرمصرف تقسیم می‌شوند. در میان عناصر غذایی مورد نیاز گیاه، عناصر کم مصرف هر چند در مقادیر کم مورد نیاز می‌باشند اما فقدان آن‌ها می‌تواند مسائل جدی در تولید محصول و سلامتی انسان‌ها و حیوانات ایجاد کند (۱۸). مقدار عناصر غذایی کم مصرف در خاک‌های سطحی بیشترین مقدار و با عمق خاک کاهش می‌یابد. علیرغم اینکه غلظت کل عناصر کم نیاز در خاک‌ها نسبتا بالا می‌باشد، کمبود این عناصر در تعداد زیادی از محصولات رشد کرده در خاک‌های مختلف جهان گزارش شده است (۲۱). توزیع این عناصر بین فاز جامد و محلول خاک یکی از عوامل موثر در قابلیت دسترسی آن‌ها برای گیاه است. جذب سطحی از هدر رفتن سریع عناصر غذایی مورد نیاز گیاه از محلول خاک در اثر آبیاری یا آبشویی جلوگیری نموده و باعث می‌گردد در هنگامی که غلظت عنصر در محلول خاک کاهش می‌یابد، خاک عنصر مورد نیاز را آزاد کرده و در اختیار گیاه قرار دهد (۲۶).

نقش ماده آلی در خاک به عنوان یکی از اجزای حیاتی خاک در حاصلخیزی خاک، تولید محصول، حفاظت از زمین در برابر آلودگی هوا، تخریب، فرسایش و بیابان‌زدایی، به‌خصوص در مناطق خشک و نیمه‌خشک بیش از پیش برای پژوهشگران و دست اندرکاران کشاورزی آشکار شده است (۱۹). ماده آلی که تمام اجزای آلی خاک را دربرمی‌گیرد شامل: ۱. زیست توده موجودات زنده (حیوانات و ریزجانداران) ۲. ریشه مرده و سایر بقایای تجزیه نشده و ۳. مخلوطی از مواد آلی عمدتاً بی‌شکل کلوییدی که دیگر به صورت اندام گیاهی قابل تشخیص نمی‌باشد. دسته‌ی سوم اختصاصاً هوموس نامیده می‌شود. هوموس از مواد هومیکی و غیرهومیکی تشکیل شده است که مواد هومیکی، شامل ۸۰-۶۰ درصد هوموس خاک را تشکیل می‌دهند. مواد هومیکی از مولکول‌های عظیم با ساختمان و ترکیب متغیر تشکیل شده‌اند. این مواد دارای ساختمان حلقوی مشخص، تیره

۱ و ۲- به‌ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان
(*- نویسنده مسئول: Email: marjananoosha1992@gmail.com)
DOI: 10.22067/jsw.2020.15023.0

رنگ و بی‌شکل می‌باشند (۳۷).

مواد هومیکی بر اساس حلالیت در سه گروه شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند، که عبارتند از: ۱. اسید فولویک با پایین‌ترین وزن مولکولی، دارای رنگ روشن، محلول در اسید و باز و حساس به حمله میکروبی، ۲. اسید هومیک با وزن مولکولی (۱۰^{۴} تا ۱۰^{۶} دالتون) و رنگ متوسط، محلول در باز اما غیر محلول در اسید و با مقاومت متوسط در مقابل تجزیه ۳. هومین با بالاترین وزن مولکولی، تیره‌ترین رنگ، غیر محلول در اسید و باز و بسیار مقاوم به حمله‌ی میکروبی (۳۴). در این میان اسید هومیک جزء اصلی فعال هومات آلی می‌باشد که نقش مهمی در وضعیت خاک و رشد گیاهان ایفا می‌کند. این اسید دارای گروه‌های شیمیایی فعال مانند کربوکسیل‌ها، هیدروکسیل‌های فنل و واحدهای آروماتیکی می‌باشد که از تجزیه بیولوژیکی مواد آلی بقایای گیاهان و سایر جانداران به وجود می‌آید. این اسید آلی از نظر فیزیکی ساختمان خاک را بهبود می‌بخشد و ظرفیت نگهداری آب را افزایش می‌دهد و از طرفی به لحاظ شیمیایی به عنوان ترکیبی که عناصر غذایی را برای استفاده گیاهان جذب و نگهداری می‌کند، عمل می‌نماید (۱۷). به طور کلی اسید هومیک سه نقش کلی در جذب عناصر می‌تواند داشته باشد: ۱. جلوگیری از جذب عناصر بر روی سطوح کلوییدی خاک با تشکیل کمپلکس با عناصر ۲. رقابت با عناصر در جذب بر مکان‌های سطحی ۳. افزایش جذب عناصر با تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند بر روی سطوح جذب کننده (۲۹). عواملی مانند منشأ و روش استخراج اسید هومیک، pH، دما، غلظت ترکیب الکترولیت زمینه میزان جذب سطحی عناصر را تحت تأثیر قرار می‌دهند (۴۱).

واکنش‌های مربوط به جذب عناصر از فاز محلول بر روی سطح جامد، کنترل کننده‌ی غلظت یون‌های عناصر و کمپلکس آن‌ها در محلول خاک بوده و بنابراین اثر مهمی بر روی جذب به وسیله گیاه و تحرک این عناصر دارند (۱۱). مطالعه واکنش‌های تعادلی همدمای جذب، امکان برآورد ظرفیت سطوح جاذب برای جذب مولکول‌های متفاوت را برای محققان فراهم می‌نماید. همدمای جذب سطحی، جذب یا آزاد شدن گازها، یون‌ها و یا مولکول‌ها را به وسیله سطح جذب کننده در دما و pH ثابت به صورت کمی نشان می‌دهند و پارامترهای آن‌ها بیانگر خصوصیات جذب سطحی جاذب می‌باشد. همدمای جذب سطحی نشاندهنده مقدار جذب شونده توسط جاذب در غلظت‌های تعادلی متفاوت است (۸). تحلیل نتایج آزمایش‌های همدمای جذب با هدف برازش مدل‌های مختلف همدمای جذب، گامی موثر در تفسیر دقیق نتایج برای طراحی فرآیندها و متعاقب آن افزودن به اطلاعات موجود در مکانیسم جذب است. باید توجه داشت که مطالعات تعادلی، حالت نهایی واکنش‌ها را نشان می‌دهند ولی نمی‌توانند سرعت واکنش‌ها را تفسیر کنند (۳۶). همدمای فروندلیچ در ایران به همراه مدل لانگمویر به ویژه لانگمویر دو مکانی بیشترین کاربرد را در تحقیقات علوم خاک داشته است. مطالعات همدماها و برازش آن‌ها در ایران عمدتاً به منظور اهداف ذیل انجام گرفته است: (۳۳). الف) جذب و واجذب عناصر غذایی با هدف بررسی رفتار و سرنوشت کودها در خاک‌ها ب) بررسی واکنش‌ها و رفتارهای جذبی فلزات سنگین در تحقیقات آلاینده‌های محیط زیست ج) بررسی زمان ماندگاری و مقدار جذب و واجذب سموم و کودها د) تحقیقات شوری خاک و تبادلات کاتیونی.

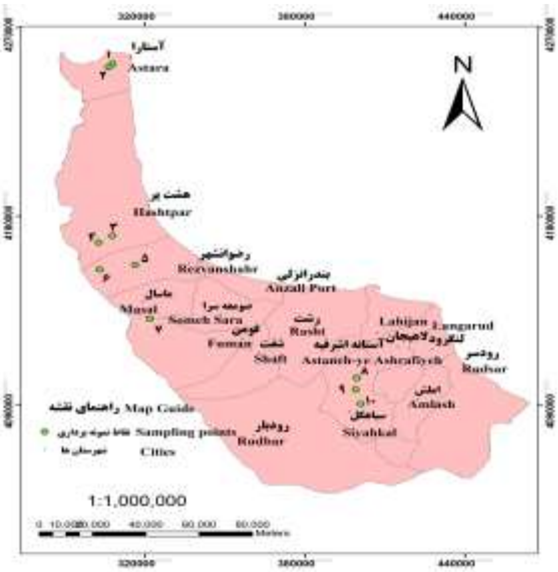
علی‌رغم پژوهش‌هایی که درمورد اسید هومیک در نقاط مختلف صورت گرفته اما استخراج اسید هومیک از خاک‌های استان گیلان و مطالعه روی این جاذب طبیعی بسیار محدود بوده است. هدف از این تحقیق استخراج اسید هومیک خاک، مطالعه جذب سطحی فلزات بر سطح اسید هومیک و تعیین ضرایب جذب سطحی آن‌ها با استفاده از همدماهای جذب است زیرا اسید هومیک می‌تواند به عنوان مخزن عناصر غذایی برای گیاهان عمل کند.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی: در این پژوهش، ۱۰ نمونه خاک سطحی (۲۰-۰ سانتی‌متر) از جنگل‌های پهن برگ استان گیلان انتخاب شد. در زمان نمونه‌برداری مختصات نمونه‌برداری با استفاده از دستگاه موقعیت‌یاب جغرافیایی[1] (GPS) تعیین شد (شکل۱). نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن و گذراندن از الک ۲میلی‌متری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها ازجمله بافت خاک با روش هیدرومتری (۱۴)، pH خاک در سوسپانسیون خاک به آب ۱:۲/۵، هدایت الکتریکی (EC) خاک در عصاره گل اشباع خاک، کربن آلی با روش والکلی- بلک (۲۸)) مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱)

استخراج اسید هومیک: استخراج، جداسازی و خالص‌سازی اسید هومیک از خاک به روش پیشنهادی تن (۳۹) انجام گرفت. به ۱۰ گرم از خاک ۵۰ میلی‌لیتر محلول سود ۰/۱ مولار اضافه شد تا نسبت خاک به محلول برابر ۱ به ۵ شود. سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول رویی در ظرفی نگهداری شد. خاک باقی مانده با آب مقطر شستشو داده شد و به محلول رویی پیشین افزوده شد. محلول رویی مرکب حاوی مواد هومیک، مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد تا از حذف کامل رس‌های کلوئیدی اطمینان حاصل گردد.

1- Global Positioning System



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری در استان گیلان

Figure 1- Location of sampling points in Guilan provice

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های مطالعه شده

Table 1- Selected Physical and chemical properties of samples studied

شماره Number	منطقه Zone	pH	هدایت الکتریکی EC(dS/m)	کربن آلی OC (%)	ماده آلی OM (%)	شن Sand (%)	سیلت Silt (%)	رس Clay (%)
1	آستارا۱ (Astara1)	6.16	0.17	3.12	5.38	47	35	18
2	آستارا۲ (Astara2)	6.33	0.13	2.73	4.71	61.5	25.3	13.2
3	تالش۱ (Talesh1)	5.68	0.17	6.63	11.43	43	30	27
4	تالش۲ (Talesh2)	5.75	0.15	5.85	10.08	53.5	28.7	17.8
5	رضوانشهر۱ (Rezvanshahr1)	6.71	0.35	1.56	2.69	61.5	27.8	10.7
6	رضوانشهر۲ (Rezvanshahr2)	5.76	0.14	2.34	4.04	66.5	22.8	10.7
7	ماسال (Masal)	7.17	0.22	4.68	8.07	27.1	37.9	35
8	سیاهکل۱ (Siyahkal1)	6.4	0.19	2.73	4.71	61.4	26.8	11.8
9	سیاهکل۲ (Siyahkal2)	6.03	0.14	6.24	10.76	35.3	34.8	29.9
10	سیاهکل۳ (Siyahkal3)	5.66	0.18	5.07	8.24	44.8	30.7	24.5

پس از رسوب کردن جامدات معلق، محلول رویی جدا و به آن اسید کلریدریک اضافه شد تا pH آن به ۲ کاهش یابد. سوسپانسیون به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه با همان دور سانتریفیوژ و رسوب (اسید هومیک) از محلول رویی (اسید فولویک) جدا شد. به منظور خالص-سازی اسید هومیک، رسوب اسید هومیک خام بدست آمده با سود ۰/۱ مولار حل شده و سانتریفیوژ شد. بخش نامحلول دور ریخته شد و

بخش محلول برای رسیدن تا pH برابر ۲ اسیدی شد. پس از اسیدی شدن، رسوب از محلول به وسیله سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه جدا شد. برای کاهش درصد خاکستر و سیلیس اسید هومیک، به رسوب محلول ۰/۱ مولار HCl + ۰/۳مولار HF (۵ میلی‌لیتر HCl + ۵ میلی‌لیتر HF + ۹۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر) اضافه و پس از تکان دادن و سانتریفیوژ مخلوط HCl و HF دور ریخته شد. رسوب اسید هومیک به طور کامل با آب مقطر شسته، سانتریفیوژ و آب شستشو دور ریخته شد.

تعیین شاخص‌های کمی و کیفی اسید هومیک استخراج شده: به منظور تعیین مقادیر گروه‌های عاملی، اسید هومیک از رزین تبادل کاتیونی (Dowex 50W X8) عبور داده شد تا از اشباع همه‌ی سایت‌های تبادلی اسید هومیک از یون هیدروژن اطمینان حاصل شود. برای تهیه اسیدیته کل، یعنی مجموع گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل فنلی، ۸۰ میلی‌گرم اسید هومیک پودری توزین، ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکسید باریم ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. هوای داخل ظرف حاوی سوسپانسیون به وسیله گاز نیتروژن خارج و ظرف از گاز نیتروژن پر شد. برای تهیه نمونه شاهد همه مراحل فوق به استثنای افزودن اسید هومیک، انجام گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. سپس محلول‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد. مواد باقی مانده بر کاغذ صافی با آب مقطر عاری از دی‌اکسید کربن (آب جوشانده شده) شستشو داده شد. در نهایت، محلول زیر کاغذ صافی به وسیله HCl استاندارد ۰/۵ مولار تا رسیدن pH به ۸/۴ تیتر شد و مقدار اسیدیته کل از رابطه زیر محاسبه شد (۳۸):

$$\text{اسیدیته کل}\ (mmol/g) = \frac{(V_{\text{شاهد}} - V_{\text{نمونه}}) \times M_{\text{اسید}}}{W_{\text{نمونه}}} \quad (1)$$

به منظور تهیه گروه‌های کربوکسیلی، ۸۰ میلی‌گرم اسید هومیک پودری اشباع از هیدروژن توزین، ۱۰ میلی‌لیتر استات کلسیم ۰/۵ مولار و ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر عاری از دی‌اکسید کربن به آن اضافه شد بقیه مراحل مانند تعیین اسیدیته کل بود با این تفاوت که در مرحله نهایی محلول زیر کاغذ صافی به وسیله NaOH استاندارد ۰/۱ مولار تا رسیدن pH به ۹/۸ تیتر شد و مقدار گروه‌های کربوکسیل مطابق رابطه زیر محاسبه شد (۳۸):

$$\text{گروه کربوکسیلی}\ (mmol/g) = \frac{(V_{\text{نمونه}} - V_{\text{شاهد}}) \times M_{\text{باز}}}{W_{\text{نمونه}}} \quad (2)$$

$V_{\text{نمونه}}$، $V_{\text{شاهد}}$، $M_{\text{اسید}}$، $M_{\text{باز}}$ و $W_{\text{نمونه}}$، بترتیب معادل حجم اسید یا باز استاندارد مصرفی برای نمونه (برحسب میلی‌لیتر) ،حجم اسید یا باز استاندارد مصرفی برای شاهد، مولاریته اسید کلریدریک استاندارد، مولاریته سود استاندارد و جرم اسید هومیک خشک (برحسب گرم) می‌باشند. مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنلی از تفاوت مقدار گروه‌های کربوکسیلی و اسیدیته کل نیز محاسبه شد.

برای اندازه‌گیری نسبت اسپکتروفتومتری E_4/E_6 (چگالی نوری یا جذب محلول‌های رقیق) ۳ میلی‌گرم از هر نمونه اسید هومیک در ۱۰میلی‌لیتر بافر بی‌کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار حل شد و به مدت ۴ ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری تا به تعادل رسید، سپس برای تعیین این نسبت میزان جذب در طول موج‌های ۴۶۵ و ۶۶۵ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد (۷).

هوموفیکاسیون (هوموسی شدن) مواد آلی بعنوان یک شاخص مناسب برای ارزیابی پایداری مواد آلی در نظر گرفته شده است. این شاخص با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد (۴):

$$HI = (HA/OC) \times 100 \quad (3)$$

HA مقدار اسید هومیک برحسب درصد، OC مقدار کربن آلی برحسب درصد و HI شاخص هومیفیکاسیون است.

آزمایش‌های جذب سطحی: ابتدا به منظور تعیین زمان برقراری تعادل جذب، ۲۵۰ میلی‌گرم اسید هومیک استخراج شده از خاک به داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم که حاوی غلظت ۱۰ میلی‌گرم مس در لیتر از منبع سولفات مس بود اضافه شد. لوله‌ها برای مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت تا حصول حالت تعادل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شیکر انکوباتور بطور متناوب تکان داده شده و سپس سانتریفیوژ شد. مایع رویی از کاغذ صافی گذرانده و غلظت مس در عصاره‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار عنصر جذب شده از رابطه ۴ بدست آمد. بدین ترتیب زمان واکنش اسید هومیک با Cu^{+2} تعیین شد که در مورد سایر یون‌های دو ظرفیتی نیز صدق می‌کند (۲۲).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (4)$$

q_e، C_i، C_e، V و m بترتیب معادل مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، غلظت اولیه برحسب میلی‌گرم بر لیتر، غلظت تعادلی برحسب میلی‌گرم بر لیتر، حجم محلول برحسب لیتر و جرم ماده برحسب گرم است.

برای تهیه همدمای جذبی اسید هومیک، با استفاده از ترکیب کلرید روی محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم روی بر لیتر و نیز با استفاده از ترکیب سولفات مس، محلول‌هایی با غلظت‌های مذکور در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار (برای ثابت نگه داشتن قدرت یونی) تهیه شد و به ۲۵۰ میلی‌گرم اسید هومیک اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت (بر اساس آزمایش‌های مرحله قبل زمان تعادل ۱۲ ساعت انتخاب شد) در pH= ۵ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شیکر انکوباتور تکان داده شدند سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ و مایع رویی از کاغذ صافی عبورداده شدند (۳۰). غلظت هر عنصر در محلول رویی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار عنصر جذب شده توسط اسید هومیک طبق رابطه ۴ از تفاوت غلظت عنصر در محلول اولیه و محلول تعادلی

محاسبه شدند و به معادلات همدما برازش داده شدند.

برازش داده‌های جذب سطحی به مدل‌های تجربی: از مدل‌های تجربی مختلفی می‌توان جهت برازش داده‌های جذب استفاده نمود که ازجمله پرکاربردترین آنها مدل‌های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و ... می‌باشند.

مدل جذب سطحی لانگمویر: این مدل اساساً برای توصیف جذب سطحی فاز گاز بر روی جامد کربن فعال توسعه یافته است و از قدیم نیز برای کمی کردن و سنجش اختلاف کارکرد جاذب‌های زیستی کاربرد داشته است (۲۷). برای فرمولاسیون معادله، این مدل تجربی جذب سطحی را تک لایه فرض می‌کند و جذب می‌تواند در مکان‌های متمرکز و معین و در تعداد محدودی اتفاق بیافتد که مشخص و هم ارز بوده و بدون تعامل جانبی و تداخل فضایی بین مولکول‌های جذب سطحی شده (حتی در مکان‌های مجاور) می‌باشد (۴۲).

معادله اصلی لانگمویر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$q_e = \frac{K_L Ceb}{1+K_L Ce} \qquad (۵)$$

q_e غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد بر حسب (mg/L)، b حداکثر جذب تک لایه‌ای بر حسب (mg/g)، Ce غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل بر حسب (mg/L)، K_L ثابت لانگمویر

شکل خطی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{b} \qquad (۶)$$

یک امتیاز در کاربرد معادله لانگمویر برای توصیف جذب سطحی این است که محدوده پایان یافتنی را در جذب سطحی بر روی دسته‌ای معین از مکان‌هایی که با ملاک‌های مدل لانگمویر سازش دارند، تعریف می‌کند.

مدل جذب سطحی فروندلیچ: همدمای فروندلیچ (۱۳) به عنوان اولین رابطه توصیف کننده جذب سطحی غیر ایده آل و برگشت پذیر و همچنین غیر محدود به تک لایه شناخته شده است. این مدل تجربی می‌تواند جذب سطحی چند لایه با توزیع غیر یکنواخت گرمای جذب و شدت جذب را بر روی سطح غیر همگن توضیح دهد (۱). از نظر فروندلیچ، مقدار جذب شده مجموعه‌ای از جذب سطحی در تمامی مکان‌هاست (هر پیوند انرژی‌دار)؛ به طوری که در ابتدا مکان‌های پیوندی قوی‌تر اشغال می‌شود و انرژی جذب سطحی تا تکمیل شدن فرآیند جذب سطحی به صورت نمایی کاهش می‌یابد (۴۷).

شیب معادله خطی شده همدمای فروندلیچ $(\frac{1}{n})$ بین صفر تا ۱ تغییر می‌کند که به عنوان معیار سنجش شدت جذب سطحی و غیر همگنی سطح بوده و با افزایش شدت غیر همگنی این مقدار به عدد صفر نزدیک می‌شود (۲۰). معادله اصلی فروندلیچ به شکل زیر می‌باشد:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (۷)$$

که در آن q_e غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد بر حسب(mg/g)، K_f فاکتور ظرفیت فروندلیچ، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل بر حسب (mg/L)، و n پارامتر شدت فروندلیچ. مقادیر $\frac{1}{n}$ نزدیک به یک نشان دهنده فرآیند جذب مطلوب خواهد بود (۹). شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\text{Log}\, q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \qquad (۸)$$

جایگذاری غالباً مناسب داده‌های جذب سطحی در این معادله بدون شک عدم حساسیت ترسیم لگاریتم–لگاریتم و به وسیله انعطاف‌پذیری بیشتری که توسط جای گرفتن دو ثابت تجربی n و K_f که در منحنی معادله فروندلیچ موجود است، تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

مدل جذب سطحی تمکین: همدمای تمکین اولین مدلی بود که قادر به توصیف جذب هیدروژن بر روی الکترودهای پلاتین در محلول‌های اسیدی بود. این همدما به طور واضح روابط جذب شونده و جذب کننده را بیان می‌کند. با کنار گذاشتن مقادیر غلظت‌های خیلی زیاد و خیلی کم، مدل فرض می‌کند که گرمای جذب سطحی تمامی مولکول‌ها در لایه جذبی به شکل خطی کاهش می‌یابد. براساس این معادله جذب به صورت شیمیایی انجام می‌شود. در این همدما مقدار ماده‌ی جذب شده با لگاریتم فشار جذب شونده متناسب است (۴۰). این رابطه برای جذب مایعات بصورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b}\text{Ln}A + \frac{RT}{b}\text{Ln}\, C_e \qquad (۹)$$

T دمای مطلق بر حسب کلوین، R ثابت عمومی گازها (J/mol.k ۸/۳۱۴)، A ثابت پیوند تعادلی تمکین، b ثابت تمکین و یا فرم دیگر معادله به شکل زیر می‌باشد.

$$q_e = k_1 \text{Ln} C_e + k_2 \qquad (۱۰)$$

K_1 ثابت تمکین، K_2 ثابت پیوند (حداکثر انرژی پیوند را نشان می‌دهد).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

داده‌های به دست آمده از جذب عناصر با استفاده از فرم خطی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در نرم افزار Excel2013 برازش داده شد. بدین ترتیب ثابت‌های مدل‌ها، ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا به دست آمد. سپس با استفاده از نرم افزار spss با انجام مقایسه میانگین براساس ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا، مدل یا مدل‌هایی که قادر به توصیف مناسب‌تر جذب عناصر بودند انتخاب شد.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های اسید هومیک استخراج شده
Table 2- Selected properties of extracted humic acid

شماره Namber	منطقه Zone	اسیدهومیک HumicAcid (mg/g)	کربوکسیل COOH (mmol/g)	هیدروکسیدفنلی Phenolic OH (mmol/g)	اسیدیته کل Total acidity (mmol/g)	شاخص هوموسی شدن Humification Index (%)	نسبت اسپکتوفتومتری E4/E6 ratio
1	آستارا۱ (Astara1)	8.5	3.50	5.87	9.37	27.30	5.14
2	آستارا۲ (Astara2)	8.9	2.68	4.81	7.49	32.60	4.96
3	تالش۱ (Talesh1)	35.8	2.87	2.75	5.62	53.99	4.10
4	تالش۲ (Talesh2)	34.4	2.87	4.62	7.49	58.8	4.00
5	رضوانشهر۱ (Rezvanshahr1)	5.5	3.62	3.25	6.87	15.66	5.43
6	رضوانشهر۲ (Rezvanshahr2)	3.9	2.25	6.25	8.50	17.00	4.66
7	ماسال (Masal)	4.9	3.75	6.25	10.00	10.57	5.93
8	سیاهکل۱ (Siyahkal1)	4.6	3.00	5.75	8.75	16.84	4.98
9	سیاهکل۲ (Siyahkal2)	26.9	2.75	2.87	5.62	43.11	4.32
10	سیاهکل۳ (Siyahkal3)	20.6	3.25	6.12	9.37	40.63	5.01

جهت مقایسه میانگین بین تیمارها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۰/۰۵ استفاده شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های شیمیایی اسید هومیک: در این بررسی، پس از استخراج اسید هومیک از خاک‌های جنگلی استان گیلان که زیر پوشش درختان پهن برگ قرار داشت برخی ویژگی‌های کمی و کیفی آن مورد آزمایش، تجزیه و تحلیل قرار گرفت که در جدول ۲ آورده شده است.

کیفیت اسید هومیک را با توجه به شاخص‌هایی مانند اسیدیته کل، گروه‌های هیدروکسیل فنلی، کربوکسیلی و ... ارزیابی می‌کنند. هرچه این نسبت‌ها بیشتر باشد در واقع اسید هومیک استخراج شده دارای درجه اشباع و واکنش پذیری بالاتری می‌باشند. که در این صورت عملکرد بالاتری برای رهاسازی عناصر غذایی مورد نیاز گیاه داشته و در نهایت باعث افزایش رشد گیاه می‌شود. در طی تحقیقی عزیزی و جعفری صیادی (۵) گزارش کردند مقدار اسیدهای هومیکی به طور نسبی کم و به طور عمومی بین ۱۶/۸۱۸-۰/۵۶۳ میلی‌گرم بر گرم خاک تغییر نشان می‌دهد که با یافته‌های این پژوهش مطابقت دارد.

در محیط اسیدی گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل فنلی پروتونه شده و بارمنفی مولکول را کم می‌کنند و بطبع آن دافعه الکتروستاتیکی بین مولکولی نیز کم شده و اسید هومیک رسوب می‌کند (۴۳). میزان گروه کربوکسیلی اسید هومیک (حدود ۴۰ درصد اسیدیته کل) کمتر از میزان هیدروکسیل فنلی (حدود ۶۰ درصد اسیدیته کل) است. زیرا گروه‌های فنلی در مراحل اولیه تجزیه مواد هومیکی به وفور یافت می‌شوند (۴۶). با توجه به این که خاک‌های استفاده شده برای استخراج اسید هومیک در این بررسی زیر پوشش درختان پهن برگ قرار داشت و ورود مداوم مواد آلی به آن (ریزش برگ‌ها) سال‌ها به طول انجامیده و با توجه به پایین بودن دمای خاک در بخشی از سال می‌توان بیان کرد حداقل بخش قابل توجهی از مواد آلی این خاک‌ها در مراحل اولیه یا میانی هوموسی‌شدن قرار دارند و به همین دلیل نسبت گروه‌های هیدروکسیل فنلی به گروه‌های کربوکسیلی در اسید هومیک استخراج شده از آن بالاست. بین نسبت E_4/E_6 و شاخص هوموسی شدن نسبت معکوس مشاهده گردید. همانگونه که کونونووا (۲۵) گزارش کرد که مقدار پایین نسبت E_4/E_6 نشان‌دهنده درجه بالایی از تراکم ترکیبات آروماتیکی است. درحالی‌که مقدار بالای این نسبت بیانگر حضور ساختارهای آلیفاتیک، مقدار کم کربن آروماتیک و متوسط وزن مولکولی کم که احتمالاً یک دوره

کوتاه از هوموسی شدن (هومیفیکاسیون) بوده است (۳). مطالعه هومیفیکاسیون به منظور ارزیابی و شناخت تحولات مواد آلی انجام می‌شود. تغییرات هومیفیکاسیون و ثبات ماده آلی در خاک معمولاً توسط نسبت‌هایی که شاخص‌های ثبات (به عنوان معیارهای کیفیت برای محصول نهایی) نامیده می‌شود ارزیابی می‌گردد (۲، ۴ و ۳۵). لذا طبق پارامترهای بررسی شده خاک‌هایی که از شاخص هوموفیکاسیون پایینی برخوردار هستند، احتمالاً می‌تواند به درجه اکسیداسیون بالا و وجود ترکیبات دارای فعالیت شیمیایی زیاد در ساختار این ماده ارتباط داشته باشد که سبب کاهش پایداری و درجه اشباعیت این منبع می‌شود (۲۶ و ۶).

نتایج تجزیه و تحلیل همبستگی: در این پژوهش، همبستگی بین ویژگی‌های خاک با ویژگی‌های اسید هومیک مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). با توجه به ضرایب پیرسون (r) همبستگی معنی‌داری میان مقدار اسید هومیک استخراج شده با pH و ماده آلی خاک مشاهده شد. رستگاری و همکاران (۳۲) نیز اثر مقدار اسید هومیک ماده آلی در خاک رسی کائولین را مورد بررسی قرار دادند که با افزودن اسید هومیک به خاک pH از ۵/۵ به ۵/۸ افزایش یافت. که با نتایج این پژوهش هماهنگی دارد. بین pH خاک و گروه‌های عاملی در سطح پنج درصد همبستگی معنی‌داری مشاهده شد. کرندورف و همکاران (۲۴) نیز مشاهده کردند که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثل کربوکسیلیک اسید و هیدروکسید می‌تواند pH خاک را افزایش دهد. بین کربن آلی با مقدار اسید هومیک استخراج شده (r =۰/۸۸) در سطح یک درصد همبستگی معنی‌دار و مثبتی مشاهده شد. مسلماً در صورت افزایش ماده آلی در خاک مقدار اجزا آن و هوموس نیز افزایش خواهند یافت (۱۶). بین کربن آلی و نسبت E_4/E_6 همبستگی معنی‌دار ولی منفی در سطح پنج درصد وجود دارد. همان‌گونه که چن و همکاران (۱۰) بین نسبت E_4/E_6 و درصد کربن در سطح پنج درصد ضریب همبستگی ۰/۷۳- را به دست آوردند. همبستگی معنی‌داری بین کربن آلی و گروه‌های عاملی مشاهده شد ولی بین اجزای بافت خاک و ویژگی‌های کمی و کیفی اسید هومیک (به جز بخش سیلت با گروه کربوکسیلی در سطح پنج درصد) هیچ همبستگی مشاهده نگردید.

نتایج آزمایش‌های جذب سطحی

تعیین زمان تعادل: شکل ۲ تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب فلز مس در ۱۰ نمونه اسید هومیک استخراج شده از خاک را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، مقدار جذب مس از محلول افزایش می‌یابد. در زمان‌های اولیه شدت جذب بالا بوده ولی با گذشت زمان تغییرات آهسته می‌شوند تا سرانجام به یک مقدار ثابت می‌رسد که به آن زمان تعادل گویند. بنابراین، زمان تعادل برای جذب مس در اکثر نمونه‌های اسید هومیک زمان ۱۲ ساعت انتخاب شد که این زمان برای فلز روی نیز صدق می‌کند.

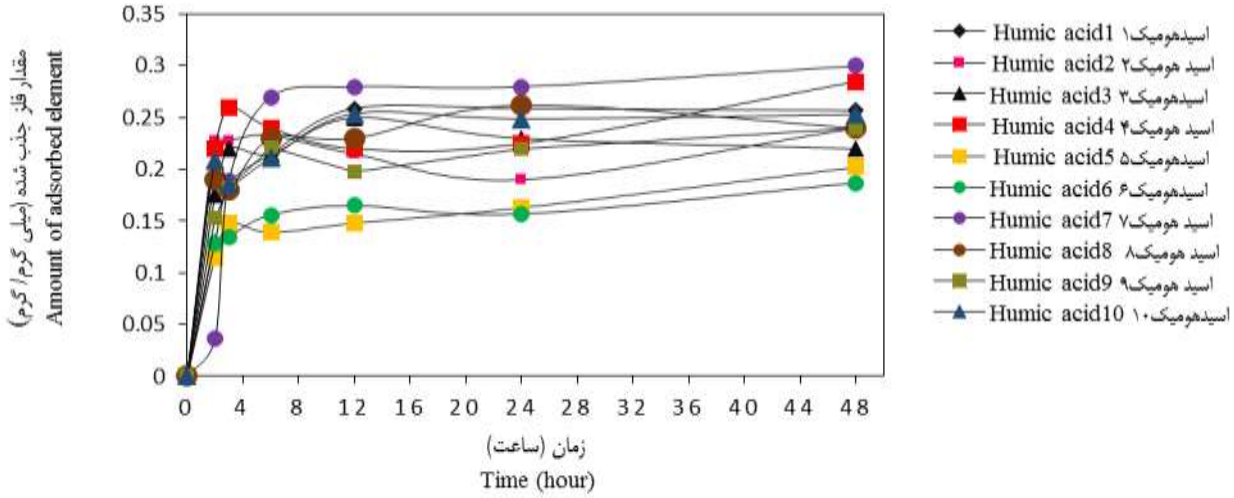
جدول ۳- ضرایب همبستگی پیرسون بین ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک‌ها و ویژگی‌های اسید هومیک‌ها

Table 3- Pearsons correlation coefficients between soils physico-chemical properties and humic acids properties

خصوصیات خاک Soil Properties	مقدار اسید هومیک Humic acid value	کربوکسیل COOH	هیدروکسیل فنلی Phenolic OH	اسیدیته کل Total acidity	نسبت اسپکتوفتومتری E4/E6 ratio
pH	0.640*	0.647*	0.552*	0.567*	0.829**
هدایت الکتریکی(EC)	-0.349	0.696*	-0.199	0.028	0.565*
کربن آلی (OC)	0.880**	0.704*	0.662*	0.684*	-0.560*
شن (Sand)	-0.343	-0.454	0.059	-0.050	-0.144
سیلت (Silt)	0.158	0.655*	-0.023	0.177	0.306
رس (Clay)	0.423	0.317	-0.128	-0.022	0.048

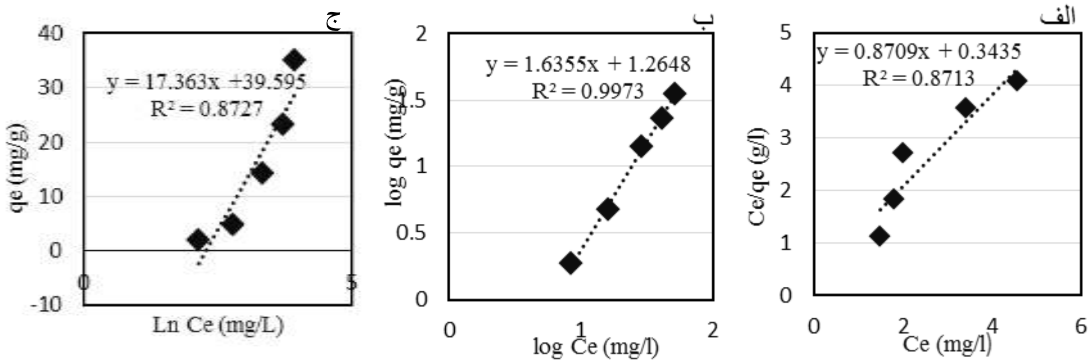
** معنی‌دار در سطح ۰/۰۱ ، * معنی‌دار در سطح ۰/۰۵

**Significance at a level of 0.01,* Significance at a level of 0.05



شکل ۲- تغییرات زمانی جذب مس بر اسید هومیک خاک

Figure 2- Time changes of copper adsorption on soil humic acid



شکل ۳- برازش مدل‌های همدمای جذب بر اسید هومیک الف) مدل لانگمویر ب) مدل فروندلیچ ج) مدل تمکین

Figure 3-The fitting of the adsorption models on humic acid A) Langmuir model B) Freundlich model C) Tampkin model

برآورد مدل‌های همدمای جذب سطحی: برای بررسی آزمایش‌ها، ارزیابی تئوری داده‌های جذب، قابل تفسیر کردن و نتیجه‌گیری از آن‌ها، نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های جذب روی و مس توسط همدماهای مختلف از جمله مدل لانگمویر (معادله ۶)، فروندلیچ (معادله ۸) و تمکین (معادله ۱۰) مورد برازش قرار گرفت. طبق شکل ۳ (الف، ب و ج) نتایج برازش هر سه مدل به عنوان نمونه بر یک نوع خاک آورده شده است.

میزان انطباق داده‌های اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل‌ها با استفاده از ضرایب تشخیص (R^2) و مجذور میانگین مربعات خطا (RMSE) ارزیابی شد؛ که درآن q_e و q_c بترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل و n تعداد اندازه‌گیری‌هاست. بهترین مدل، مدلی است که کمترین مجذور میانگین مربعات خطا (RMSE) داشته و به علاوه دارای ضریب تشخیص (R^2) نزدیک به یک باشد.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(q_e - q_c)^2}{n}} \qquad (۱۱)$$

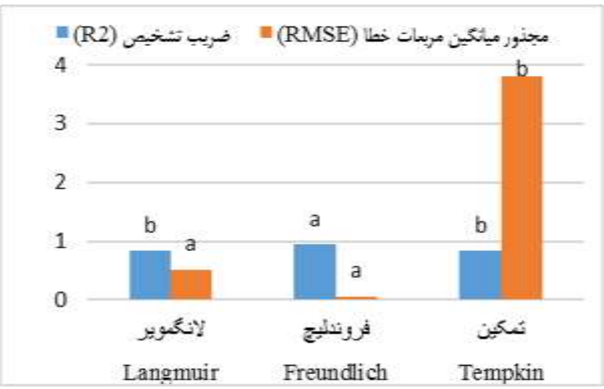
مدل‌هایی که ضریب تشخیص بالا و مجذور میانگین مربعات خطای کم داشته باشند دقت بالایی داشته و جذب فلز توسط اسید هومیک را بهتر توصیف می‌کنند. ضرایب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا برای مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۴ آمده است. انجام مقایسه میانگین بین مقادیر ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطای حاصل از سه مدل همدمای جذب سطحی، نشان داد که اگرچه ممکن است برخی فرآیندهای جذب با بیش از یک مدل توصیف شوند اما مدل فروندلیچ در مقایسه با دو مدل دیگر در جذب فلزات مذکور بر سطح اسید هومیک تطابق بهتری دارد (شکل ۴ و ۵). در تحقیقات انجام شده از جمله جین و رام (۲۳) در توصیف جذب سطحی فلز روی از معادله فروندلیچ استفاده نمودند. . قاسمی فسائی و همکاران (۱۵) نیز نشان دادند که جذب مس با همدماهای لانگمویر و فروندلیچ در هر دو خاک اسیدی و قلیایی مطابقت دارد.

جدول ۴- ضرایب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا برای مدل‌های همدمای استفاده شده

Table 4- Coefficients of determination and roots of mean squared error for isotherm models used

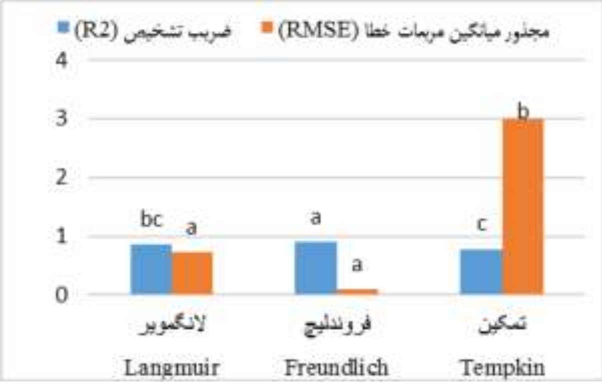
شماره Namber	فلزات metals	مدل لانگمویر Langmuir model		مدل فروندلیچ Freunlich model		مدل تمکین Tempkin model	
		r^2	RMSE	r2	RMSE	r2	RMSE
1	مس (Cu)	0.62	0.27	0.95	0.08	0.85	4.13
	روی (Zn)	0.80	0.81	0.98	0.07	0.79	5.67
2	مس (Cu)	0.95	2.60	0.88	0.07	0.89	1.58
	روی (Zn)	0.89	0.51	0.99	0.06	0.84	5.28
3	مس (Cu)	0.99	1.33	0.82	0.18	0.51	5.83
	روی (Zn)	0.99	0.34	0.83	0.04	0.86	0.28
4	مس (Cu)	0.84	0.39	0.90	0.1	0.69	4.19
	روی (Zn)	0.87	0.42	0.99	0.02	0.87	4.35
5	مس (Cu)	0.87	0.39	0.71	0.07	0.82	2.59
	روی (Zn)	0.62	0.54	0.89	0.11	0.87	1.92
6	مس (Cu)	0.66	1.41	1	0.02	0.81	3.21
	روی (Zn)	0.65	0.40	0.87	0.13	0.78	4.94
7	مس (Cu)	0.81	0.17	0.98	0.40	0.92	1.19
	روی (Zn)	0.86	0.6	0.98	0.06	0.77	5.65
8	مس (Cu)	0.98	0.17	0.89	0.07	0.76	2.93
	روی (Zn)	0.80	0.97	0.99	0.04	0.79	4.93
9	مس (Cu)	0.94	0.62	0.97	0.02	0.69	0.93
	روی Zn	0.90	0.42	0.92	0.06	0.91	1
10	مس (Cu)	0.88	0.75	0.95	0.02	0.86	3.51
	روی (Zn)	0.93	0.22	0.97	0.07	0.88	3.98

کاربرد پارامتر مدل‌های جذب سطحی: با برازش مدل‌های همدمای جذب سطحی، پارامترهای مربوط به هریک از مدل‌ها به دست آمد. به عبارت دیگر تجزیه و تحلیل داده‌های جذب، اطلاعاتی درباره ظرفیت نگهداری فلزات و شدتی که فلز در خاک نگه داشته شده است ارائه می‌دهد. مقدار پارامترهای مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، حاصل از برازش بر داده‌های جذب سطحی برای تمامی نمونه‌های خاک در مورد فلزات مورد مطالعه در جدول ۵ آورده شده است. اگرچه براساس ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا مدل فروندلیچ توصیف نسبتا بهتری از جذب را ارائه کرد اما هیچ اطلاعی در ارتباط با حداکثر ظرفیت جذب را نمی‌دهد. در حالی‌که پارامتر b مدل لانگمویر این امکان را می‌دهد.



شکل ۴- مقایسه میانگین ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا برای فلز مس

Figure 4- Comparison of mean R2 and RMSE for Copper



شکل ۵- مقایسه میانگین ضریب تشخیص و مجذور میانگین مربعات خطا برای فلز روی

Figure 5- Comparison of mean R2 and RMSE for Zinc

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های همدمای جذب در خاک‌های مورد بررسی

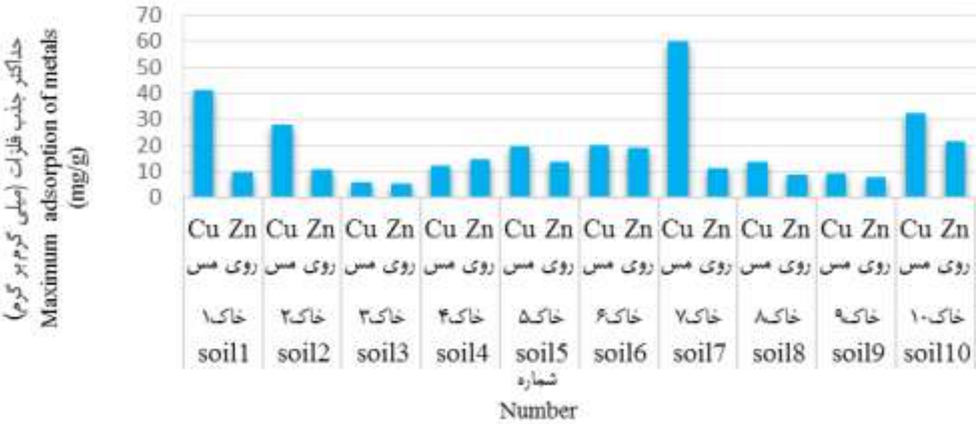
Table 5- Parameters of adsorption isotherm models in studied soils

شماره Number	فلزات metals	مدل لانگموير Langmuir model		مدل فروندليچ Freunlich model		مدل تمکین Tempkin model	
		K_L	b	K_F	1/n	K_1	K_2
1	مس (Cu)	0.01	40.98	2.57	1.08	26.26	13.41
	روی (Zn)	0.02	9.80	37.15	1.79	40.62	17.29
2	مس (Cu)	0.03	27.85	1.77	0.55	5.12	5.22
	روی (Zn)	0.01	10.72	30.20	1.73	39.38	16.78
3	مس (Cu)	0.05	5.56	5.62	1.10	17.77	7.97
	روی (Zn)	0.14	5.17	6.76	0.27	0.83	0.96
4	مس (Cu)	0.01	11.96	3.39	0.98	16.69	8.08
	روی (Zn)	0.01	14.44	18.19	1.63	39.59	17.36
5	مس (Cu)	0.67	19.72	2.51	0.46	13.58	7.59
	روی (Zn)	0.01	1342	3.38	0.97	12.08	6.44
6	مس (Cu)	0.10	20.05	1.02	0.76	14.93	8.38
	روی (Zn)	0.02	19.08	1.99	1.00	22.85	12.23
7	مس (Cu)	0.01	59.88	1.48	0.84	14.56	8.72
	روی (Zn)	0.01	11.23	27.54	1.68	36.82	15.73
8	مس (Cu)	0.07	13.44	1.58	0.53	5.58	4.82
	روی (Zn)	0.01	8.66	40.73	1.70	34.5	14.46
9	مس (Cu)	0.10	16.24	1.86	0.35	1.39	1.60
	روی Zn	0.03	7.79	1.04	0.58	4.96	3.39
10	مس (Cu)	0.01	32.36	2.95	1.10	23.45	12.11
	روی (Zn)	0.01	21.27	10.00	1.48	35.47	16.25

به همین دلیل با توجه به جدول ۵ داده‌های مربوط به پارامتر b از مدل لانگموير استخراج شد و جذب فلزات در هر خاکی بطور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت.

مقایسه میانگین بین حداکثر جذب فلزات بر اسید هومیک در شکل ۶ آمده است.

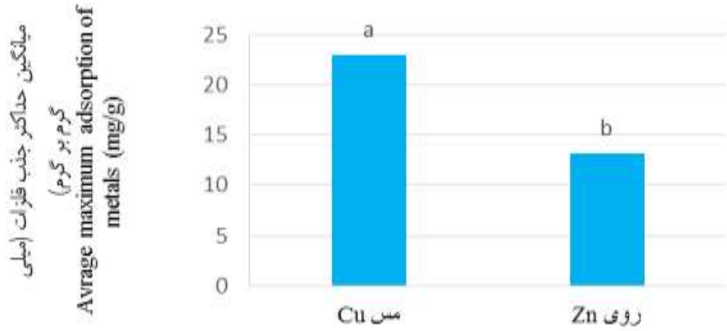
برای مقایسه بهتر جذب عناصر با یکدیگر و درک این مطلب که جذب کدامیک از عناصر توسط اسید هومیک بیشتر صورت می‌گیرد مقایسه میانگین بین جذب عناصر همه‌ی خاک‌های مورد بررسی انجام شد که نتایج مقایسه میانگین جذب در شکل ۷ آورده شد. مطابق این نمودار فلز مس با میانگین ۲۳/۰۴ میلی‌گرم بر گرم جذب بیشتری نسبت به فلز روی ۱۳/۸ میلی‌گرم بر گرم داشته است.



شکل ۶- مقایسه جذب فلزات بر اسید هومیک

Figure 6- Comparison of metals adsorption on humic acid

Hg=Fe=Pb=Al=Cr=Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Mn



شکل ۷- مقایسه میانگین حداکثر جذب لانگمویر

Figure 7- Comparison of the mean of the Langmuir adsorption maximum

با توجه به پارامتر تخمینی مدل لانگمویر در ارتباط با حداکثر جذب فلزات، روند جذب فلزات در این تحقیق با مجموعه - Irving Wiliams فلزات دو ظرفیتی مطابقت داشت. جذب یون‌های فلزی بر مواد هومیک براساس این مجموعه به صورت Cu>Ni>Co>Zn>Fe>Mn می‌باشد (۱۲). راشید (۳۱) در بررسی جذب فلزات بر روی اسید هومیک‌های پیت و رسوبات چنین نتیجه گرفت که از میان یون‌های فلزی استفاده شده، مس قوی‌ترین توان رقابتی برای مکان‌های پیوند مواد آلی داشته به طوری‌که ۵۳/۴۳ درصد از کل فلزات جذب شده بر روی اسید هومیک را تشکیل می‌دهد در حالی‌که ۴۶/۵۷ درصد جذب را مجموعا کبالت، نیکل و منگنز به خود اختصاص می‌دهند. به گزارش پیری و سپهر (۲۹) جذب روی در خاک بستگی به نیروهای الکترواستاتیک دارد در حالی که مس بیشتر تحت تأثیر برهمکنش کووالانسی فلزات با کانی‌ها قرار می‌گیرد. اسید هومیک با داشتن گروه‌های عاملی زیاد و اندازه بزرگ و احتمالاً با اتصال به مکان‌های جذب، مکان‌های جذب را افزایش می‌دهد و منجر به افزایش جذب روی در خاک‌ها شده و میزان روی محلول را کاهش می‌دهد. کرندورف و اشنیتزر (۲۴) با تجزیه و تحلیل داده‌های جذب توسط آزمون دانکن در سطح پنج درصد نشان داد که مجموعه جذب فلزات توسط اسید هومیک به صورت زیر است:

مطابق شکل ۶ جذب عنصر در هر خاکی متفاوت بوده به طوری که تیپینگ (۴۱) گزارش کرد که عواملی مانند منشأ و روش استخراج اسید هومیک، pH، دما، غلظت ترکیب الکترولیت زمینه میزان جذب سطحی فلزات را تحت تاثیر قرار می‌دهند و همچنین گزارش شده است که اسیدهومیک یک کلوئید آلی است که دارای گروه‌های شیمیایی فعال مانند کربوکسیل‌ها و هیدروکسیل‌های فنل و واحدهای آروماتیکی می‌باشد که از تجزیه زیستی مواد آلی بقایای گیاهان و سایر جانداران به وجود می‌آیند. بنابراین از لحاظ شیمیایی به عنوان ترکیبی که عناصر غذایی را برای استفاده گیاهان جذب و نگهداری می‌کند، عمل می‌نماید. در این تحقیق pH، دما، غلظت الکترولیت زمینه و مقدار اسید هومیک در طول آزمایشات جذب، ثابت و یکسان در نظر گرفته شد بنابراین تفاوت احتمالاً در جذب سطحی به ویژگی‌های اسید هومیک و ویژگی‌های فلزات ارتباط دارد.

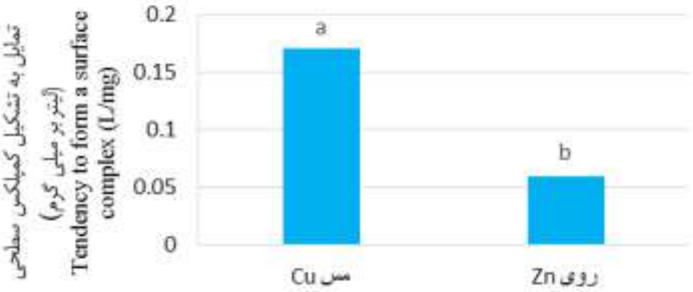
جدول ۶- ضریب همبستگی پیرسون بین برخی ویژگی‌های اسید هومیک و حداکثر جذب عناصر

Table 6- Pearsons correlation coefficients between certain humic acid properties and maximum absorption of metals

خصوصیات اسید هومیک Humic acid properties	مس Cu	روی Zn
نسبت اسپکتوفتومتری (E4/E6 ratio)	-0.555**	-0.779**
کربوسیل (COOH)	0.759**	0.431
هیدروکسیل فنلی (Phenolic OH)	0.677**	0.602*
اسیدیته کل (Total acidity)	0.741**	0.584*

** معنی‌دار در سطح ۰/۰۱ ، * معنی‌دار در سطح ۰/۰۵

**Significance at a level of 0.01,* Significance at a level of 0.05



شکل ۸- مقایسه میانگین ثابت لانگمویر

Figure 8- Comparison of the mean of the Langmuir constant

نتایج همبستگی جذب فلزات با ویژگی‌های اسید هومیک: همبستگی پارامتر جذب فلزات روی و مس با ویژگی‌های اسید هومیک با نرم‌افزار spss انجام گرفت. مقادیر میانگین پارامتر b معادله همدمای لانگمویر برای همه اسیدهومیک‌های استخراج شده محاسبه و مقایسه گردید. برای این مقایسه‌ها از آزمون مقایسه میانگین جفتی (t-test) یا شاخص آماری F در ANOVA استفاده شد. همبستگی معنی‌داری بین حداکثر جذب فلزات (b) و ویژگی‌های اسید هومیک (به جز جذب روی با گروه کربوکسیل) در سطح احتمال ۵٪ وجود داشت (جدول ۶).

حداکثر جذب فلز روی با گروه‌های عاملی در سطح پنج درصد و حداکثر جذب مس با گروه‌های عاملی در سطح یک درصد همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت. در حالی که جذب این دو فلز با نسبت E4/E6 در سطح یک درصد همبستگی منفی و معنی داری از خود نشان داد. در پژوهش‌های مشابه، کی و همکاران (۳۰) گزارش کردند مکانیسم اصلی جذب مس بر روی اسیدهومیک کمپلکس سطحی بوده که به شدت به مقدار گروه‌های عاملی اسیدهومیک به ویژه گروه کربوکسیلی مرتبط است. وانگ و همکاران (۴۴) گزارش کردند که کاتیون‌هایی مانند Ni^{+2}، Zn^{+2} و Cu^{+2} تمایل به اتصال به هر دو گروه فنلی و کربوکسیلی دارند.

پارامتر دیگری که از برازش مدل لانگمویر به دست آمد K_L (ثابت لانگمویر) بود که بیانگر قدرت پیوند است. بعبارتی پارامتر K_L معیاری از ثابت توزیع یون فلزی (قدرت اتصال یا تشکیل کمپلکس سطحی) دو فاز جامد و مایع بوده و واحد آن لیتر بر میلی‌گرم است. گاهی ممکن است b بدست آمده از معادله لانگمویر با K_L که نشان دهنده کارایی جذب است، همسو نباشد. زیرا بزرگتر (کوچکتر) بودن b می‌تواند به علت وفور مکان‌های جذب موجود در واحد جرم جاذب باشد و باعث شود تعداد زیادی یون، بر سطح آن جذب شود، در حالی‌که اتصال این یون‌ها به سطح می‌تواند ضعیف باشد و باعث کوچک (بزرگ) شدن K_L گردد. با توجه به شکل ۸ فلز مس نسبت به فلز روی با انرژی بیشتری (K_L بزرگتر) جذب اسید هومیک می‌شود. هرچه فلزات با انرژی بیشتری با اسید هومیک پیوند برقرار کنند در نتیجه اسید هومیک می‌تواند فلزات بیشتری را به محیط زیست انتشار دهد که باعث افزایش تحرک و قابلیت زیستی فلزات می‌شود (۴۵).

نتیجه‌گیری

طبق نتایج خاک‌هایی که شاخص هومیفیکاسیون پایینی دارند نسبت گروه‌های هیدروکسیل فنلی به گروه‌های کربوکسیلی در اسید هومیک استخراج شده از آن‌ها بالاست زیرا گروه‌های هیدروکسیل فنلی در مراحل اولیه تجزیه مواد هومیکی به وفور یافت می‌شوند.

نتایج بررسی اثر زمان تماس اسید هومیک با محلول‌های حاوی یون فلزی نشان داد که با افزایش زمان تماس اسید هومیک با محلول یون فلزی به دلیل امکان تماس بیشتر این یون با اسید هومیک، مقدار جذب افزایش یافته تا این‌که در یک زمان مشخص ثابت شد.

میزان انطباق داده‌های جذب اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل‌ها با استفاده از ضریب رگرسیونی و مجذور میانگین مربعات خطا ارزیابی شد. بهترین مدل، مدلی است که کمترین RMSE را داشته و به علاوه دارای R^2 نزدیک به یک باشد. معادله تمکین بر مبنای ضریب رگرسیونی برازش خوبی را در مقایسه با معادله‌های دیگر نشان داد ولی مجذور میانگین مربعات خطا آن خیلی بزرگ‌تر بود. مدل لانگمویر نیز جذب فلزات در خاک را به خوبی توصیف می‌کند. اما نتایج به دست آمده از آزمایش‌های همدمای جذب با مدل فروندلیچ در مقایسه با دو مدل دیگر هم‌خوانی بیش‌تری دارد که نشان دهنده ناهمگنی سطح جاذب است.

مقایسه میانگین بین مقادیر حداکثر جذب محاسبه شده از معادله لانگمویر نشان داد جذب (پارامتر b) فلز مس بالاتر از روی است. هرچند این روند در همه خاک‌ها یکسان نبوده ولی به طور کلی فلز مس به دلیل توانایی تشکیل کمپلکس درون کره‌ای جذب بیشتری توسط اسید هومیک دارد. همچنین طبق نتایج مقایسه میانگین جفتی (t-test) همبستگی معنی‌داری بین جذب فلزات (پارامتر b) و ویژگی‌های اسید هومیک در سطح احتمال ۵٪ وجود داشت.

منابع

1. Adamson A.W., and Gast A.P. 1997. Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed., Wiley-Interscience, New York.
2. Adamtey N., Co e O., Ofosu-Budu G.K., Danso S.K.A., and Forster D. 2009. Production and storage of N-enriched co-compost. Waste Management 29: 2429-2436.
3. Ahmad R., Khalid A., Arshad M., Zahir Z.A. and Mahmood T. 2008. Effect of compost enriched with N and L-tryptophan on soil and maize. Agronomy for Sustainable Development 28(2): 299–305.
4. Amir S., Benlboukht F., Cancian N., Winterton P., and Hafidi M. 2008. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. Journal of Hazard. Mater 160: 448–455.
5. Azizi P., And Jafari Sayadi R. 2005. Humus Materials, Guilan University Press. Rasht. (In Persian)
6. Busato J.G., Lima LS., Aguiar N.O., Canellas L.P., and Olivares F.L. 2012. Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. Bioresource Technology 110: 390-395.
7. Campitelli P.A., Velasco M.I., and Ceppi S.B. 2006. Chemical and physicochemical characteristics of humic acids extracted from compost, soil and amended soil. Talanta 69:1234-1239.
8. Chabani M., Amrane A., and Bensmaili A. 2006. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. Chemical Engineering Journal 125: 111-117.
9. Chabani M., Amrane A., and Bensmaili A. 2009. Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA-400. Journal of Hazardous Materials 165: 27-33.
10. Chen Y., Senesi N., and Schnitze M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. Soil Science society of American Journal 41: 352-358.
11. Chorom M., and Abdollahi F. 2007. Study of adsorption properties of manganese and zinc elements in sugarcane industry and cultivation soils (Imam Khomeini and Haft Tapeh) 38: 593-601. (In Persian)
12. El-Eswed B., and Khalili F. 2006. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) on solid humic acid from the Azraq area Jordan. Journal of Colloid and Interface Science 299: 497–503.
13. Freundlich H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. The Journal of Physical Chemistry 57: 385–471.
14. Gee G.W., and Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis. p. 383-411. In A. klute (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 1. SSSA, Madison, Wisconsin.
15. Ghasemi-Fasaei R., Alavi F., Zibaei Z., Basiri N., and Kazemi R. 2013. Investigation of single and bi-solute retention isotherms of copper and lead in acidic and alkaline soils. International Journal of Agriculture and Crop Science 5(6): 627-631.
16. Gregorich E.G., Greer K.J., Anderson D.W., and Liang B.C. 1998. Carbon distribution and losses: erosion and deposition effects. Soil and Tillage Research 47(3): 291-302.
17. Gungor E.B.O., and Bekbolet M. 2010. Zinc relese by humic and fluvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. Geoderma 159: 131-138.

18. Gupta U.C., Kening W.U., and Siyuan L. 2008. Micronutrients in soils, crops and livestok. Earth Science Frontiers 15(5): 110-125.
19. Haghniya G.H., Ghorbani R., and Ramezanian A. 2013. Soil organic matter in Sustainable Agriculture. Ferdowsi University Press, Mashhad. (In Persian)
20. Haghseresht F., and Lu G. 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. Energy Fuels 12: 1100–1107.
21. Hosseinpour A.R. 2008. Chemistry and Soil Fertility. Noor Payam University Press.Tehran. (In Persian)
22. Jackman A., and King T.N. 1986. The kinetics of ion exchange on natural sediments. Water Resources Research, 22(12): 1664-1672.
23. Jain C.K., and Ram D. 1996. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. Water Research 31: 154-162.
24. Kerndorff H., and Schnitzer M. 1980. Sorption of metals on humic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(11): 1701-708.
25. Kononova M.M. 1961. Soil organic matter. Translated by Nowakowski T. Z., and G. A. Greenwood Pergamon Press, Oxford.
26. Korte N.E. et al. 1976. Trace elements movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. Soil Science 122: 350-358.
27. Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and Liquids. Journal of the American Chemical Society 38(11): 2221–2295.
28. Page A.L., Miller H., and keeny D.R. 1982. Method of soil analysis. part 2.chemical and microbial properties, ASA and SSSA, madison, Wisconsin, USA.
29. Piri M., and Sepehr E. 2015. The Effect of Humic Acid on Zinc Adsorption and Desorption. Journal of Agricultural Science and Technology, Water and Soil Science 19: 127-136. (In Persian)
30. Qi Y., Zhu J., Fu Q., Hu Ho., and Huang Q. 2017. Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals. Journal of Environmental Management 200: 304-311
31. Rashid M.A. 1979. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acid. Chemical Geology 13: 115-123.
32. Rastgari M., Saeedi M., and Mollahosseini A. 2015. The effect Humic acid on phenanthrene sorption in kaolin clay. Journal of Health and Environment 8(2): 237-247.
33. Reyhani Tabar A., and Ramezanzadeh H. 2016. A view of the modeling of adsorption isotherms in soil. Lands Management Journal 4(2): 133-159. (In Persian)
34. Richardson J.L., and Vepraskas M.J. 2001.Wetland Soils Genesis, Hydrology, Landscapes and Classification. LEWIS/CRC, NewYork.
35. Sanchez-Monedero M.A., Roig A., Cegarra J., and Bernal M.P. 1999. Relationships between water soluble carbohydrate and phenol fractions and the humifcation indices of different organic wastes during composting. Bioresource Technology 70: 193-201.
36. Scheidegger A.M., Fendrof M., and Sparks D.L. 1996. Mechanisms of nickel sorption on pyrophylite: Macroscopic and microscopic approaches. Soil Science Society of America Journal 60: 1763-1772.
37. Shahooyi S. 2006. The nature and properties of soils. Kordestan university press.
38. Swift R.S. 1996. Organic matter characterization. In D. L. Sparks et al. (ed.), Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods, SSSA Book Series 5.SSSA, Madison, WI, 1018-1020.
39. Tan K.H. 2003. Humic matter in soil and the environment. Principles and controversies, Marcel Dekker, New York, USA.
40. Tempkin M.I., and Pyzhev V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promotedniron catalyst, Acta Physico-Chimica Sinica. USSR 12: 327–356.
41. Tipping E. 2004. Cation binding by humic substances. Cambridge University Press, Cambridge.
42. Vijayaraghavan K., Padmesh T.V.N., Palanivelu K., and Velan M. 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: application of twoparameter and three parameter isotherm models. Journal of Hazardous Materials 133: 304–308.
43. Wang Y., Combe C., and Clark M.M. 2001. The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. Journal of Membrane Science 183: 49-60.
44. Wang Y., Marc Michel F., Choi Y-o., Eng P.J., Levard C., Siebner H., Gu B., Bargar J.R., and Brown G.E. 2016. Pb, Cu, and Zn Distributions at Humic Acid-Coated Metal-Oxide Surfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta, 188: 408-423.
45. Yang K., Miao G., Wu W., Lin D., Pan B., Wu F., and Xing B. 2015. Sorption of Cu^{2+} on humic acids sequentially extracted from a sediment. Chemosphere 138: 657-663.
46. Yong R.N., and Mourato D. 1988. Extraction and characterization of organics from two champlain sea subsurface soils. Canadian Geotechnical Journal 25: 599-607.
47. Zeldowitsch J. 1934. Adsorption site energy distribution. Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae, URSS, 1: 961–973.

Journal of Water and Soil
Vol. 35, No. 1, March-April 2021, p. 121-136

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۵، شماره ۱، فروردین – اردیبهشت ۱۴۰۰، ص. ۱۳۶-۱۲۱

Study of Adsorption Isotherm of Copper and Zinc on Humic Acid Extracted from Soil

M. Anoosha[1*]– A. Forghani[2]
Received: 15-09-2020
Accepted: 14-12-2020

Introduction: Copper and zinc are two of the most important microelements affecting plant growth which can be influenced by many factors. The adsorption processes play a determinative role in solubility of copper and zinc elements in the soil solution and, therefore, their availability to plants. Organic matter is one of the most important factor that have an significant role on the absorption and desorption of elements in the soil. These materials are divided into humic and non-humic groups. Humic substances are divided into three groups of fulvic acid, humic acid and humic, based on their resistance and solubility in acid and base. Humic acid with a medium molecular weight and color is soluble into base and insoluble into acid, and has a medium resistance against the microbial attack. It forms the most important organic part of the soil and is capable to adsorb metals. The purposes of this study were to extract soil humic acid, study the adsorption of metals on the surface of humic acid and to determine the metals adsorption coefficients using adsorption isotherm models.

Materials and Methods: Sampling was done from forest areas of northern Iran. Some physical and chemical properties of the studied soil were determined. Then, the humic acid of the soils was extracted by 0.1 M NaOH and 6 M HCl, and purified by 0.1M HCl+0.3M HF. Functional group, E4/E6 ratio (Optical density or absorption of dilute solutions at wavelengths of 465 and 665 nm), and humification index of the extracted humic acid were measured. Some other properties of the extracted humic acid have also been analyzed. To study the adsorption isotherms of Zn and Cu in the presence of humic acid, solutions with concentrations of 10, 20, 40, 60 and 80 mg/L of $ZnCl_2$ (zinc adsorption testing) and CuSO4 (copper adsorption testing) were prepared, respectively in a 0.01M $Ca(NO_3)_2$ background solution, and added to 250 g of humic acid. The samples were shaken for 12 hours (based on the time of equilibrium) at pH=5 and 25 °C in incubator shaker, then the samples were centrifuged and the supernatant was passed through filter paper and measured using atomic adsorption spectrophotometer device. The difference between initial concentration and final concentration identified the amount of adsorbed element.

Results and Discussion: The results of the acidic functional groups measurement in the humic acid samples revealed that the most of total acidity (60%) was due to the presence of phenolic groups while the carboxylic groups were responsible for the remaining (40%). Phenolic groups were abundant in the primary stages of the decomposition of humic materials. Since the soil used for extracting humic acid was covered with broad leaf trees and the continuous entry of organic matter into it (the fall of leaves) lasted for many years and due to the low temperature of the soil in part of the year, it can be said that a significant part of the soil organic matter is in the primary or middle stages of humification and the phenolic OH groups/carboxylic groups ratio in the humic acid extracted from them was high. The equilibrium time for adsorption of both metals occured at 12 h to achieve maximum adsorption level in the presence of humic acid. The obtained experimental data were fitted to three models of Langmuir, Freundlich, and Tampkin. The accuracy of mentioned models to fit data were estimated based on the detection coefficient (R^2) and the roots of mean square error (RMSE). The results showed that the Freundlich model with higher detection coefficient and lower roots of mean squared error describes the adsorption of copper and zinc elements, well. To better compare the adsorption of the elements by humic acid, Langmuir's b parameter (Expresses maximum adsorption) can be used. The maximum adsorption of copper (23.04 mg/g) by humic acid was higher than zinc adsorption (13.8 mg/g). This trend is consistent with the Irving–Williams series of divalent elements: Mn < Fe < Zn < Co < Ni < Cu. It is generally believed that humic acid is a good complexing agent for many metal ions and its binding to metal ions can improve the adsorption.

Significance differences were tested by a parametric t-test or F statistics in ANOVA (analysis of variance). There was a significant correlation between the maximum adsorption of metals (b) and the properties of humic

1 and 2- M.Sc. Graduate and Associate Professor Department of Soil Science, Faculty of Agricultueral Sciences, University of Guilan, respectively.
(*- Corresponding Author Email: marjananoosha1992@gmail.com)
DOI: 10.22067/jsw.2020.15023.0

acid at a probability level of 5%.

Keywords: Adsorption isotherm, Equilibrium time, Extraction of humic acid, Functional group